

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN



(11)Publication number : 07-063915

(43)Date of publication of application : 10.03.1995

---

(51)Int.Cl.

G02B 5/28

---

(21)Application number : 05-234098 (71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 26.08.1993 (72)Inventor : AMANO SAYOKO  
ABE SUSUMU  
SAWAMURA MITSU HARU

---

## (54) THIN FILM ND FILTER AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an ND filter having excellent durability and uniform spectral characteristics all over the visible ray region by selecting two or more kinds of metal oxides having specified ranges of refractive index and extinction coefft. as a high refractive index film and forming one or more layers on a transparent substrate.

**CONSTITUTION:** Two or more metal oxides having ranges of refractive index  $n$  and extinction coefft.  $k$  1.0 to 3.0 for wavelengths in the visible ray region are used and applied on a transparent substrate to obtain flat transmission characteristics. More preferably, the two or more kinds of metal oxides are combination of titanium oxides. Or, by forming a multilayer antireflection film of two or more layers containing these metal oxides, reflection characteristics on the front and back surfaces of the ND filter can be decreased. By using metal oxides as dielectric layers of a multilayer antireflection film, by using layers selected from among  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , and  $MgF_2$  as dielectric layers of a multilayer antireflection film, by forming a  $MgF_2$  layer as the outermost layer in contact with air, and by forming multilayer antireflection films on the both surfaces of a transparent substrate, reflection characteristics of the both surfaces can be decreased.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3359114
[Date of registration]	11.10.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-63915

(43) 公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 2 B 5/28

8507-2K

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平5-234098

(22) 出願日

平成5年(1993)8月26日

(71) 出願人

000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者

天野 佐代子

神奈川県川崎市中原区今井上町53番地 キヤノン株式会社小杉事業所内

(72) 発明者

阿部 進

神奈川県川崎市中原区今井上町53番地 キヤノン株式会社小杉事業所内

(72) 発明者

沢村 光治

神奈川県川崎市中原区今井上町53番地 キヤノン株式会社小杉事業所内

(74) 代理人

弁理士 高梨 幸雄

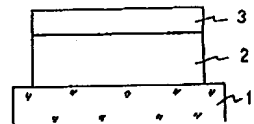
(54) 【発明の名称】 薄膜型NDフィルター及びその製造方法

(57) 【要約】

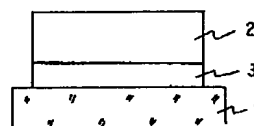
【目的】 可視領域全般にわたり均一の分光特性を有した耐久性の優れた薄膜型NDフィルター及びその製造方法を得ること。

【構成】 透過光量を減衰させる薄膜型NDフィルターにおいて、透明基板面上に可視域の波長域で屈折率 $n$ と消衰係数 $k$ が1.0から3.0の範囲にある2種以上の金属酸化物を用いて構成することにより、平坦な透過率特性を有すること。

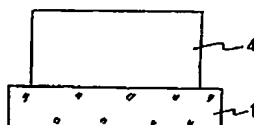
(A)



(B)



(C)



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透過光量を減衰させる薄膜型 ND フィルターにおいて、透明基板面上に可視域の波長域で屈折率  $n$  と消衰係数  $k$  が 1.0 から 3.0 の範囲にある 2 種以上の金属酸化物を用いて構成することにより、平坦な透過率特性を有することを特徴とする薄膜型 ND フィルター。

【請求項 2】 前記 2 種類以上の金属酸化物は、チタン酸化物の組み合わせであることを特徴とする請求項 1 の薄膜型 ND フィルター。

【請求項 3】 前記金属酸化物を含む、2 層以上の多層膜反射防止にすることにより、ND フィルターの表面反射特性及び裏面反射特性を低減したことを特徴とする請求項 1 の薄膜型 ND フィルター。

【請求項 4】 前記多層反射防止膜の高屈折率層として、金属酸化物を使用していることを特徴とする請求項 3 の薄膜型 ND フィルター。

【請求項 5】 前記多層反射防止膜の誘電体層として  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgF_2$  から選ばれた材料を用い、空気側に接する最終層が  $MgF_2$  層であることを特徴とする請求項 4 の薄膜型 ND フィルター。

【請求項 6】 前記透明基板面の両側に多層反射防止膜を形成することにより該透明基板の両面の反射特性を低減したことを特徴とする請求項 4 の薄膜型 ND フィルター。

【請求項 7】 前記金属酸化物は厚さにおおじて透過率の傾きが短波長と長波長で各々異なる金属酸化物である薄膜型 ND フィルター。

【請求項 8】 透過光量を減衰させる薄膜型 ND フィルターにおいて、透明基板面上に可視域の波長域で屈折率  $n$  と消衰係数  $k$  が 1.0 から 3.0 の範囲にある 2 種以上の金属酸化物を用いて構成することにより、平坦な透過率特性を得る際、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgF_2$  から選ばれた材料を用い、空気側に接する最終層が  $MgF_2$  層である多層反射防止膜の誘電体層を前記透明基板の温度が  $150^\circ C$  以上として成膜したことを特徴とする薄膜型 ND フィルターの製造方法。

【請求項 9】 前記多層反射防止膜のうち、一つの高屈折率層を形成する場合に 2 種類以上の材料からなる混合材料を用いて成膜することを特徴とする請求項 8 の薄膜型 ND フィルターの製造方法。

【請求項 10】 真空中で前記多層反射防止膜の分光反射率、透過率を測定しながら該多層反射防止膜を形成し、測定値にもとずき形成中の高屈折率層、又は次の形成予定の高屈折率層の材料の選択及び膜厚制御を行うことを特徴とする請求項 8 又は 9 の薄膜型 ND フィルターの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は薄膜型 ND (ニュートラ

ル、デンシティ) フィルター及びその製造方法に関し、特に可視領域全域にわたり透過率が均一で、しかも耐久性に優れた薄膜型 ND フィルター及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より撮影系において、被写体輝度が高すぎるときは絞りを最小径に絞っても (開口径を最小にしても) 感光面へ所定量以上の光量が入射してしまう場合がある。この為、撮影系の一部に ND フィルターを装着して感光面への入射光量を規制することがしばしば行なわれている。

【0003】 このときの ND フィルターの分光特性は単に入射光量を減少させるということから、可視領域全般にわたり均一な透過率を有していることが必要となっている。ND フィルターとしてはガラス (透明基板) に吸収物質を入れて溶解して作ったガラスフィルターや色素を入れてフィルム状にしたシートフィルター等が多く使用されている。

【0004】 しかしながら、これらの ND フィルターは可視領域全般にわたり分光特性が均一 (ニュートラリティ) でないことや長時間の使用後に分光特性が変化したり、又外観に異常が発生しているという耐久性に問題点があった。

【0005】 上記問題点を解決するために金属膜に保護膜をオーバーコートしたもの、金属膜と誘電体膜の複数層からなるものが薄膜型 ND フィルターとして知られている。

【0006】 例えば、特開昭 52-113236 号公報においては、金属膜として  $Ti$ 、又は  $Cr$  を用い、誘電体膜として  $MgF_2$  膜を用い、これらを複数層積層することにより反射防止効果をも有する ND フィルターが開示されている。又特開昭 57-195207 号公報においては、誘電体膜を中心にして対向するように金属膜と誘電体膜からなる複数層を設けることにより、反射防止効果を有する ND フィルターが開示されている。又特開昭 59-38701 号公報、特開昭 61-183604 号公報においても、金属膜として  $Ni$  を用い誘電体膜と組み合わせて得られる、反射防止効果を有する ND フィルターが開示されている。

【0007】 更に特開平 5-93811 号公報においては、金属膜として  $Ti$  膜を用い、誘電体膜としては  $MgF_2$  と  $SiO_2$  膜を用い、特に  $SiO_2$  膜を用いることにより膜フレの発生を防止したことを特徴とする、反射防止効果を有する ND フィルターが開示されている。これらは、平坦な透過率特性、ゴースト・フレアーを防止するための反射防止特性を得ることを目的に、金属膜と誘電体膜を複数層積層し優れた特性を実現するものであった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記の

いずれの場合においても金属膜を用いるため、誘電体膜との積層で透過率特性、反射防止特性を得るためには、金属膜の各層の幾何学的厚さが非常に薄い層であった。これは、前記の各公報で提案されているように、Ti, Cr, Niにおいて形成される各層の厚さは1~10nm、特には数nmのものが多用されねばならなかった。

【0009】従って、例えば図1に示す様に金属膜(Ti, Cr)の透過率はその厚さに対して非常に敏感であり、特に上記の厚さで各層の膜厚を制御する場合、厚さが薄いため制御が難しく、再現性よく平坦な透過率特性が得られないという欠点があった。

【0010】又、金属膜を用いるため、その固有の屈折率、消衰係数から金属膜の厚さに応じた各透過率特性に傾斜を有し、前記金属膜と誘電体の複数層構成では、更に透過率特性、反射防止特性の両者の特性を各透過率の目標において向上させることが困難であるという欠点があった。

【0011】本発明は、新たな吸収材料、膜構成を適切に選択することにより、上記欠点を解決するとともに、耐久性に優れた薄膜型NDフィルター及びその製造方法の提供を目的とする。

【0012】特に、本発明は透明基板面上に蒸着する物質を適切に設定することにより、可視領域全般にわたり均一な分光特性が得られ、例えば均一な透過率が得られ、又他の誘電体物質とを組み合わせることで蒸着することにより、多層反射防止膜としての作用も兼用させた耐久性があり、かつ反射防止効果の優れた薄膜型NDフィルター及びその製造方法の提供を目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の薄膜型NDフィルターは、(1-1)透過光量を減衰させる薄膜型NDフィルターにおいて、透明基板面上に可視域の波長域で屈折率 $n$ と消衰係数 $k$ が1.0から3.0の範囲にある2種以上の金属酸化物を用いて構成することにより、平坦な透過率特性を有することを特徴としている。

【0014】特に、前記2種類以上の金属酸化物は、チタン酸化物の組み合わせであること、前記金属酸化物を含む、2層以上の多層膜反射防止にすることにより、NDフィルターの表面反射特性及び裏面反射特性を低減したこと、前記多層反射防止膜の高屈折率層として金属酸化物を使用していること、前記多層反射防止膜の誘電体層として $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgF_2$ から選ばれた材料を用い、空気側に接する最終層が $MgF_2$ 層であること、前記透明基板面の両側に多層反射防止膜を形成することにより該透明基板の両面の反射特性を低減したこと、そして前記金属酸化物は厚さにおおじて透過率の傾きが短波長と長波長で1各々異なる金属酸化物である等の特徴としている。

【0015】又、本発明の薄膜型NDフィルターの製造方法としては、(1-2)透過光量を減衰させる薄膜型

NDフィルターにおいて、透明基板面上に可視域の波長域で屈折率 $n$ と消衰係数 $k$ が1.0から3.0の範囲にある2種以上の金属酸化物を用いて構成することにより、平坦な透過率特性を得る際、 $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgF_2$ から選ばれた材料を用い、空気側に接する最終層が $MgF_2$ 層である多層反射防止膜の誘電体層を前記透明基板の温度が150℃以上として成膜したことを特徴としている。

【0016】特に、前記多層反射防止膜のうち、一つの高屈折率層を形成する場合に2種類以上の材料からなる混合材料を用いて成膜することや、真空中で前記多層反射防止膜の分光反射率、透過率を測定しながら該多層反射防止膜を形成し、測定値にもとずき形成中の高屈折率層、又は次の形成予定の高屈折率層の材料の選択及び膜厚制御を行うこと等の特徴としている。

【0017】このように本発明では、高屈折率膜として屈折率、消衰係数の異なる2種類以上の金属酸化物を選択し、単独の層、又は混合層として透明基板上に1層以上形成することにより、所望の波長域、特には可視域の波長域において平坦な透過率特性を実現している。

【0018】特に、前記透明基板上に前記吸収を有する高屈折率膜と誘電体膜との複数層からなる多層膜を形成することにより優れた反射防止効果を得ている。

【0019】

【実施例】本発明の薄膜型NDフィルターは、通常の反射防止膜を構成する透明な高屈折率膜がその形成条件に依存して大きな吸収量を有することを見出し、この吸収量を積極的に利用している。すなわち、 $CeO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ 等を高屈折率膜として形成する場合、酸化度を促進して透明な膜を得るために、酸素雰囲気中での反応成膜の手法をとっている。

【0020】酸素ガスを導入しない $10^{-3}$ Pa程度の通常真空雰囲気での成膜を行うとこれらの膜は可視域の波長域において吸収を有する膜となる。特に $10^{-4}$ Pa以下の高真空雰囲気下の成膜、更には膜形成時の出発材料を不飽和酸化物とすると大きな吸収を有する。本発明はこれらの異なる吸収量をもつ材料を2種類以上選択することにより平坦な透過率特性を得ている。

【0021】次に、具体的な例としてチタン酸化物を例にとり説明する。不飽和チタン酸化物材料としては、 $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_4O_7$ がある。図2に $TiO$ を出発材料として真空蒸着形成した膜の屈折率、消衰係数を示す。図2に示すように、屈折率、消衰係数とも短波長側から長波長側に向かって増加傾向にあるが、Ti金属膜に比較してその傾斜、大きさは異なる。

【0022】図3に前記屈折率、消衰係数を有するTiO膜を透明基板上に20nmの幾何学的厚さで形成した

時の透過率特性を示す。図3に示すように、透過率はほぼ平坦であるが、やや単波長側で低下傾向にある。

【0023】図4に、更にTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を出発材料として真空蒸着形成した膜の屈折率、消衰係数を示す。TiO膜と同様に屈折率、消衰係数とも短波長側から長波長側に向かって増加傾向にあるが、特徴的な傾向としては長波長側で屈折率と消衰係数の大小関係が逆転することが上げられる。このためTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜をTiO膜と同様の厚さで形成すると図5の透過率特性に示すように、長波長側で透過率は低下傾向を有する。本発明ではこのことから両者の膜を用いることにより平坦な透過率特性を得ている。

【0024】図6(A)は両者の膜を用いる基本的な考え方の例として、TiO膜2の形成後、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜3を形成して透過率を平坦化する方法の説明図である。図中、1は基板、2はTiO、3はTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である。これは当然図6(B)に示す様に、形成順序を逆にしても同様の効果を得ることが出来る。更に図6(C)は両者の材料を混合して形成する方法の説明図である。図中4は混合膜である。その場合、真空蒸着法においては独立した複数の蒸発源からの異なる材料の同時蒸着の手法、或は単一の蒸発源からの2種類以上の材料を含む混合材料の蒸着手法をとることが出来る。

【0025】更に誘電体層を含む複数層からなる積層により反射防止効果をも得る目的では、図7に示す様に誘電体膜5、7と吸収を有する金属酸化物との交互層で構成することが出来る。ここに誘電体膜5、7はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、SiO<sub>2</sub>膜、MgF<sub>2</sub>膜であって、特に空気側に接する誘電体膜7はMgF<sub>2</sub>膜であることが好ましい。

【0026】又、金属酸化物膜6は、例えばTiO膜の単体であっても、又はTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の単体であってもよい。但し、この場合反射防止膜を形成する複数の金属酸化物膜の少なくとも1層は異なる材料で形成される必要がある。又金属酸化物膜6は図6(A)で示す異なる材料の膜からなる2層以上の交互層であっても良い。金属酸化物膜6は図6(C)で示す様に、異なる材料からなる混合層であっても良い。

【0027】更に、NDフィルターの形状としては、ND膜をガラスで挟み耐久性を持たせた形状のものが一般的であるが、本発明においては基板を150℃以上、好ましくは200℃～300℃程度に加熱して膜形成を行うことにより耐久性を保証している。図8(A)は片面だけにND膜を設け他面に通常の反射防止膜を設けた形状にしたときの説明図である。更に本発明において、平坦な透過率特性と反射防止効果を得るためには、基板の両面にND膜を設けるのが良く、これによれば基板のいずれの側からの入射光に対しても更なる反射防止効果を得ることが可能となる。

【0028】本発明の効果を効果的に実現するためには、吸収を有する金属酸化物の可視域(400～700

nm)での屈折率、消衰係数の範囲は1.0～3.0であるのが良い。

【0029】すなわち、波長400nm近傍の光においては、屈折率が1.0以下の場合Al、Ag膜の様に高反射率を示す金属膜に近い性質を示し、又消衰係数が3.0以上では長波長側に比較して短波長側の透過率が急激に低下する傾向にあり透過率の平坦が難しい。又、波長700nm近傍の光においては、Ti膜の屈折率、消衰係数が3.0を超えることから、本発明の金属酸化物の特徴を出すためには3.0以下であることが好ましい。

【0030】すなわち図1に示す様に、本発明の金属酸化物を構成するTiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜においては、膜厚に対する透過率の変化が小さく、例えば30%の透過率を得るためにはTi、Cr膜に比較して2～3倍の膜厚を形成することが可能となり、膜厚制御性、再現性が向上する。特に、この長所は、誘電体膜と組み合わせた積層構成、更には高透過率タイプのNDフィルターにおいては大きな効果を発揮する。

【0031】更に、本発明の製造例として真空蒸着法における例を示したが、他の例として不活性ガスや反応性ガスをを用いたイオンプレーティング法、イオンビームアシスト法、更にはスパッタ法等が適用可能である。特にスパッタ法においては、異なるターゲットからの同時スパッタ、或は2種類以上の組成からなる混合ターゲットをもちいたスパッタ法により前記混合金属酸化物膜を形成するのに効果がある。又、上記方法においては、プラズマやイオンビームのエネルギーを制御することにより、種々の活性状態を作り、酸化度の異なる金属酸化物を形成することが可能であり、金属、不飽和金属酸化物、飽和金属酸化物を出発材料として用いることが出来る。

【0032】図9は本発明に係る真空蒸着装置を用いてNDフィルターを製造するときの製造方法の説明図である。図9において、91は真空装置の本体、92は排気口、93は電子銃等の蒸発源、94は基板加熱用のヒーター、95は透過用光源、96は反射用光源、97は受光部、98は被蒸着基板、99は膜厚制御用のモニター基板である。更に表1に本発明の膜構成を示す。

【0033】実施例1は透過率20%を目標に光学用のBK7の基板上に形成したものであり、基板側から7層構成でM層はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、L層はMgF<sub>2</sub>膜を示し、MgF<sub>2</sub>膜は空気に接する。金属酸化物膜としては前記TiO膜とTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を選択している。そして図9に示す異なる蒸発源93から各々蒸発せしめ2、4、6層目を形成した。形成時の真空度は5×10<sup>-4</sup>Pa、基板温度は250℃であり、図9に示す95、97及び96、97の光学式膜厚制御装置を用いモニター基板99からの透過光、反射光の単波長、及び可視域の分光強度により膜厚制御を行っている。

【0034】図3、図8に示す様にTiO膜の方が可視域において透過率特性は平坦に近く、5層目終了時及び6層目形成時の可視域での分光強度の測定から、6層目のTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜厚を決定し、透過率の平坦化を行っている。分光強度の測定を行わずともほぼ設計値通りの特性を得ることが出来るが、上記の方法を採ることにより更

表 1

基板側からの層番号	実施例1		実施例2		実施例3	
	膜種	厚さ	膜種	厚さ	膜種	厚さ
1	M	151	M	103	M	103
2	TiO	13	TiO	13	TiO	5
3	M	51	M	67	M	74
4	TiO	11	TiO	9	Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	9
5	M	41	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	M	65
6	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	M	72	TiO	5
7	L	65	TiO	7	M	52
8			M	45	TiO	5
9			TiO	4	L	100
10			L	104		

に再現性よく優れた特性を得ている。

【0035】図10に得られた透過率、反射率の特性を示す。可視域において透過率の平坦性が±1%以下、反射率1.5%以下の優れた特性が得られている。

【0036】

【表1】

(厚さの単位：nm)

次に本発明の実施例について説明する。本実施例では実施例1と同様にして、透過率12.5%を目標に10層構成のNDフィルターを形成している。表1に膜厚構成を示す。4、5層目は本来単一の層であるが、透過率の平坦化を図るため、TiOとTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分割層で一つの吸収膜を形成している。但し、7、9層目にTiO膜を形成するため5層目終了時点ではやや長波長側の透過率が低い傾斜を示す様に膜厚制御される。

【0037】図11は本実施例におけるNDフィルターの分光透過率の説明図である。図11に示す様に、可視域において透過率の平坦性が±1%以下、反射率1.5%以下の優れた特性を得ている。

【0038】次に本発明の実施例3について説明する。本実施例では実施例1と同様にして、透過率25.0%を目標に9層構成のNDフィルターを形成している。表1に膜厚構成を示す。4層目に透過率特性の平坦化を図るため、TiOとTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合膜Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>を用いている。一つの電子銃のルツボにTiOとTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合したものを出発材料として用い、TiOとTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合比を1:1から1:5まで検討した結果、最適な透過率特性を得ることが出来る混合比として1:3を選択した。出発材料としてTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合量が多い理由は、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の蒸気圧がやや低いためである。実施

例2と同様に、6、8層目にTiO膜を形成するため5層目終了時点ではやや長波長側の透過率が低い傾斜を示す様に膜厚制御している。

【0039】図12に示す様に、可視域において透過率の平坦性が±1%以下、反射率1.5%以下の優れた特性を得ている。

【0040】次に本発明の実施例4について説明する。本発明に係るNDフィルターの特性としては、可視域における平坦な透過率特性と反射防止効果が必要であるが、同時に経時的に特性が変化しないことが重要である。本実施例では経時変化を抑制するため基板加熱温度、膜構成中の誘電体の検討を行った。実施例1と同様に7層構成のNDフィルターを形成した。但し、基板加熱温度と膜構成中の誘電体を変えた。条件と結果を表2に示す。

【0041】表2においてM、S、Lは各々Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>膜を示す。耐久結果の評価基準は、45℃、95%の相対湿度の環境下で500時間の放置後のテストの結果、透過率変化の無いものを◎印、可視域の平均透過率変化が2%未満のものを○印、更に可視域の平均透過率変化が2%以上のものを△印とした。なお、150℃で形成したものにおいては、SiO<sub>2</sub>膜を使用したものを除いてわずかではあるが微小な斑

点状の外観変化を生じるものがあつた。耐久性の実用的な必要度は用途、使用環境によって異なるため定かでは無いが、表 2 においては○印以上のものがより好ましく、NDフィルターの経時的な安定性をえるためには、吸収膜そのものが安定であることと同時に、誘電体膜が密度のの高い保護膜として作用することが重要であり、

表 2

	実施例					比較例
	4-1	4-2	1	4-3	4-4	5
層構成	M	M	M	L	S	L
	TiO	TiO	TiO	TiO	TiO	Ti
	M	M	M	L	S	L
	TiO	TiO	TiO	TiO	TiO	Ti
	M	M	M	L	S	L
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti
	L	L	L	L	L	L
加熱温度 (°C)	室温	150	250	150	150	150
耐久結果	△	○	◎	△	○	△

加熱温度としては150°C以上、誘電体膜としては最終層を除いてSiO<sub>2</sub>膜、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を使用するのが好ましい。

【0042】

【表 2】

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、従来の単一金属膜を使用した薄膜型NDフィルターに比較して、2種類以上の吸収を有する金属酸化物を用いることにより、目標特性に対する設計・製造の自由度を飛躍的に増加させている。特に、透過率の波長依存性の異なる材料から形成される膜を用い、可視域で各種平坦な透過率特性、及び反射防止特性を従来より優れた仕様で実現している。更には、金属酸化物を用いることにより、金属膜と誘電体膜で構成されるNDフィルターの製造上の難点である膜厚制御性、再現性を向上させている。又、2種類以上の混合材料から安定した混合吸収膜を形成できることを利用し、単一材料からなる吸収膜及び混合吸収膜形成時に真空中での分光透過率強度を観測し膜厚制御することにより、優れた透過率特性を有するNDフィルターの製造方法を提供している。更に、製造条件を最適化することにより、耐久性を向上させることが可能となり、両面にND膜を形成した反射防止効果により優れる薄膜型NDフィルターを提供している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 透過率の膜厚依存性

【図 2】 TiO膜の光学定数

【図 3】 TiO膜の透過率特性

【図 4】 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の光学定数【図 5】 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の透過率特性【図 6】 TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、混合膜の構成例

【図 7】 誘電体膜との積層例

【図 8】 NDフィルターの形状例

【図 9】 蒸着装置の模式図

【図 10】 実施例 1 の分光特性

【図 11】 実施例 2 の分光特性

【図 12】 実施例 3 の分光特性

【符号の説明】

1 基板

2 TiO

3 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

4 混合膜

5 誘電体膜

6 吸収膜

91 真空装置本体

92 排気口

93 蒸発源

94 加熱ヒーター

95 透過用光源

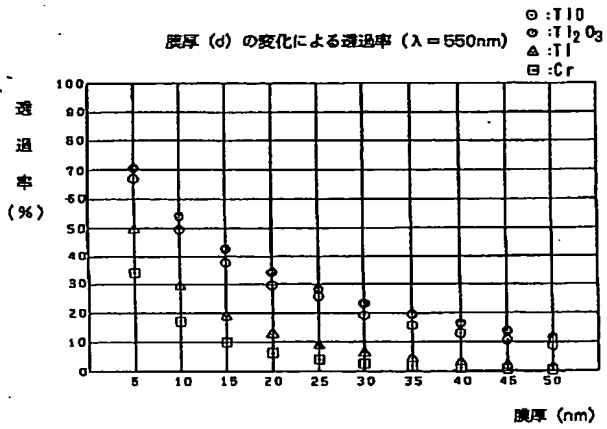
96 反射用光源

97 受光部



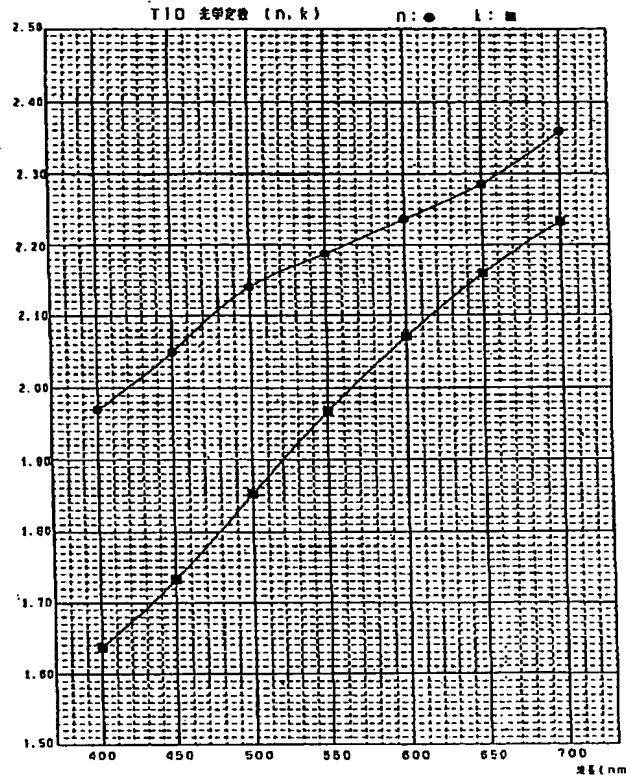
## 98 基板

【図1】

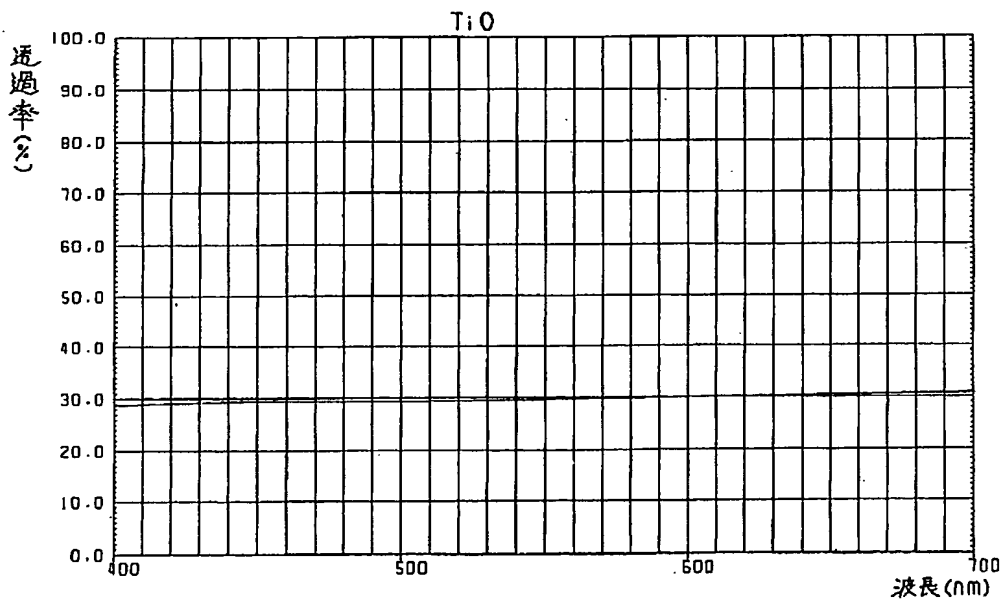


## 99 モニター

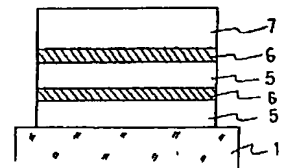
【図2】



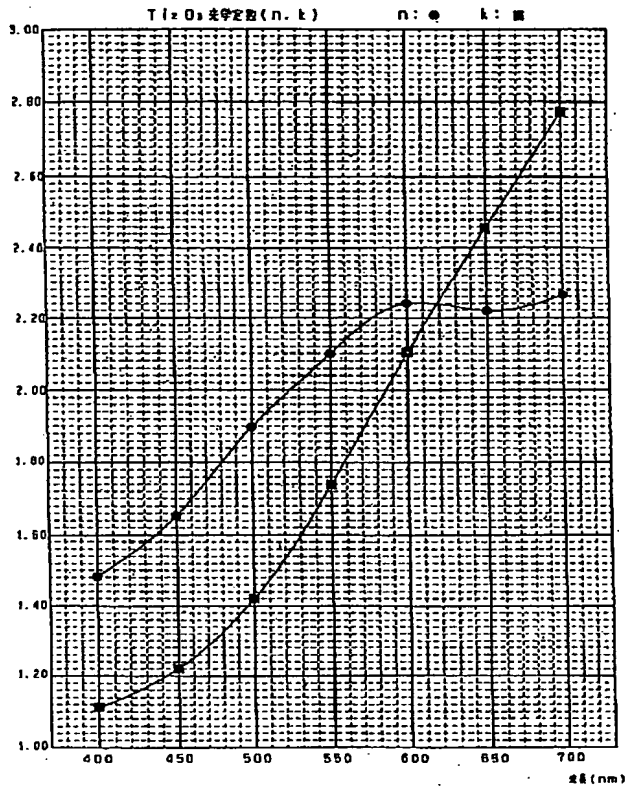
【図3】



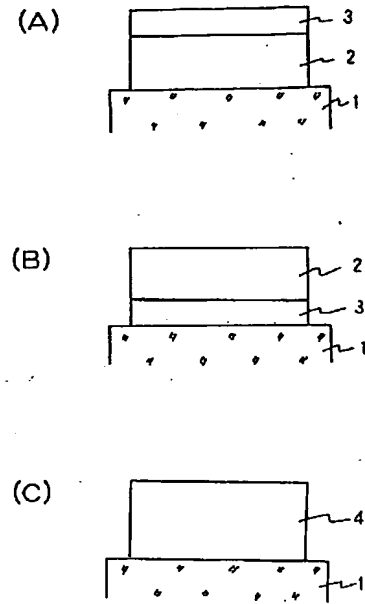
【図7】



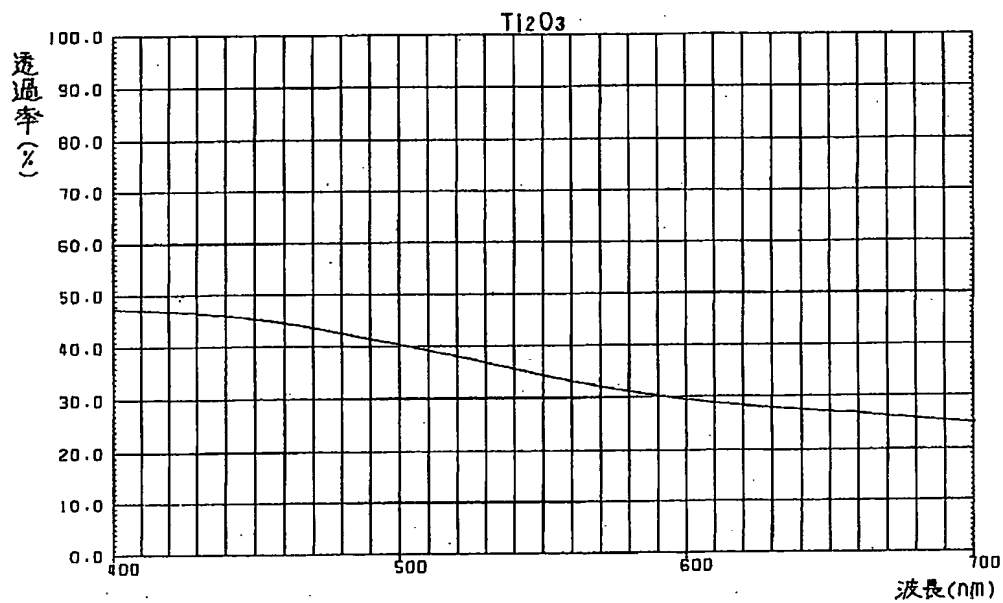
【図4】



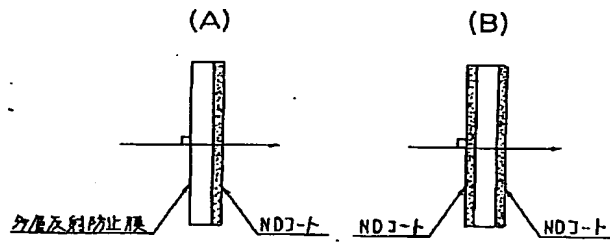
【図6】



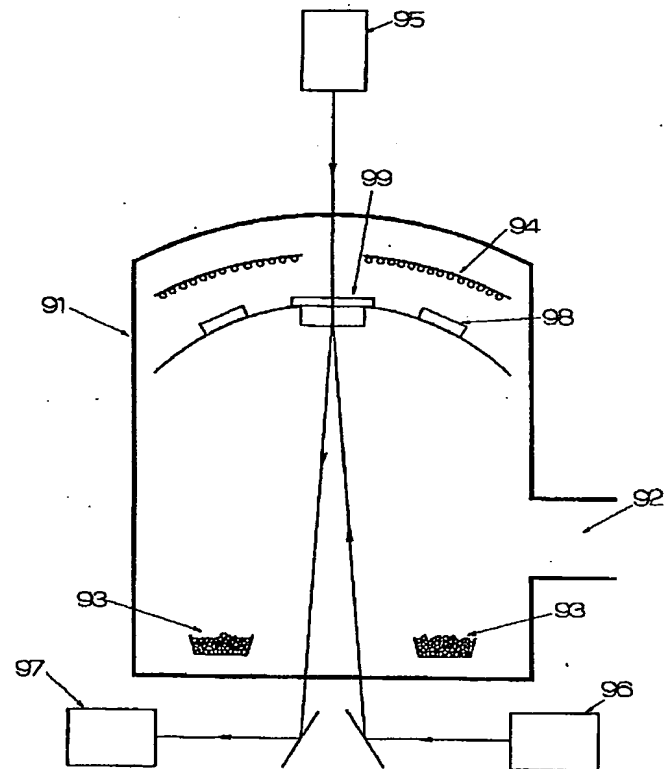
【図5】



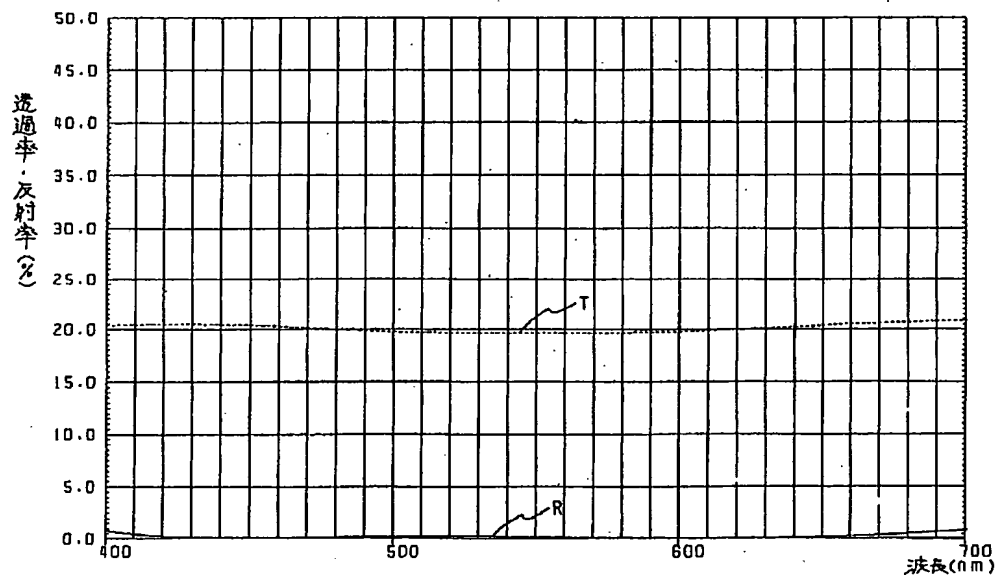
【図 8】



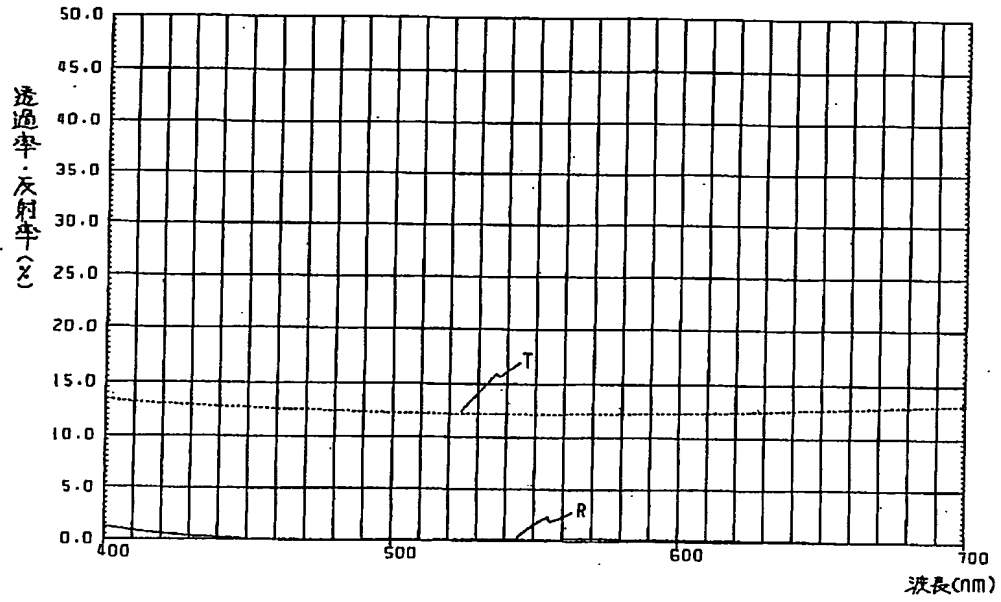
【図 9】



【図 10】



【図11】



【図12】

